



⑮ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 101 35 140 A 1**

⑤⑦ Int. Cl. 7:  
**C 09 D 5/02**  
C 09 D 11/16  
C 09 D 133/10

⑳ Aktenzeichen: 101 35 140.2  
㉑ Anmeldetag: 19. 7. 2001  
㉒ Offenlegungstag: 30. 1. 2003

DE 101 35 140 A 1

㉑ **Anmelder:**  
Clariant GmbH, 65929 Frankfurt, DE

㉒ **Erfinder:**  
Harz, Andreas, Dipl.-Ing., 65824 Schwalbach, DE;  
Menzel, Heidemarie, Dipl.-Ing., 65812 Bad Soden,  
DE; Macholdt, Hans-Tobias, Dr., 64297 Darmstadt,  
DE; Müller, Michael, 65795 Hattersheim, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤④ Wasserbasierende Pigmentdispersionen auf Acrylatbasis

⑤⑦ Wässrige Pigmentpräparation, enthaltend ein in einer Acrylatharzlösung und Dispergierhilfsmittel dispergiertes organisches Pigment, dadurch gekennzeichnet, dass das Acrylatharz ein Copolymer, bestehend im Wesentlichen aus 50 bis 80 Mol-% Monoalkenylaromaten und 20 bis 50 Mol-% Acrylaten, ist und eine mittlere Molmasse  $M_v$  zwischen 1000 und 50000 g/mol hat, und dass das Dispergierhilfsmittel eine Verbindung der Formel (I) ist

$$R-O-(CH_2-CH_2-O)_m-CH_2-COOM,$$

worin  
R ein  $C_{10}$ - $C_{20}$ -Alkylrest oder ein  $C_{10}$ - $C_{20}$ -Alkenylrest,  
m eine Zahl von 1 bis 15 und  
M ein einwertiges Kation bedeutet.

DE 101 35 140 A 1

## Beschreibung

[0001] Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind wasserbasierende Pigmentpräparationen, Verfahren zu ihrer Herstellung, ihre Verwendung zum Färben und Bedrucken von natürlichen und synthetischen Fasermaterialien sowie Aufzeichnungsfliessigkeiten, insbesondere für das Tintenstrahl- oder Ink-Jet-Verfahren, sowie elektrophotographische Toner, Pulverlacke und Farbfilter. Beim Tintenstrahl- oder Ink-Jet-Verfahren handelt es sich um ein berührungsloses Druckverfahren, bei dem Tröpfchen der Aufzeichnungsfliessigkeit aus einer oder mehreren Düsen auf das zu bedruckende Substrat gelenkt werden.

[0002] Um Drucke hoher Schärfe und guter Auflösung zu erhalten, müssen die Aufzeichnungsfliessigkeiten sowie die darin enthaltenen Farbstoffe hohen Anforderungen genügen, insbesondere im Hinblick auf Reinheit, Partikelfeinheit, Lagerstabilität, Viskosität, Oberflächenspannung und Leitfähigkeit. Insbesondere werden sehr hohe Anforderungen an die Farbstärke, Farbton, Brillanz und Echtheitseigenschaften, wie beispielsweise Lichtechtheit, Wasserechtheit und Reibechtheit gestellt. Eine hohe Lichtechtheit ist insbesondere von großer Bedeutung für Ink-Jet-Anwendungen in Außenbereichen und bei der Herstellung von Ink-Jet-Drucken mit photographischer Qualität.

[0003] Die Entwicklung von Farbstoffen, welche die gewünschte Kombination von Farbton, Brillanz, Farbstärke, Lichtechtheit und Wasserechtheit aufweisen, hat sich bisher als sehr schwierig erwiesen, so dass pigmentierte Tinten auf zunehmendes Interesse stoßen.

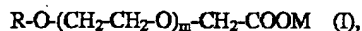
[0004] Bislang bekannte pigmentierte Ink-Jet-Präparationen erfüllen oftmals nicht die von der Ink-Jet-Industrie gestellten Anforderungen, da sie Defizite in der Feinverteilung, der Temperatur- und Lagerstabilität sowie oftmals auch ein Mangel an Verdruckbarkeit, insbesondere bei Thermodrucken, aufweisen.

[0005] Ein wichtiges Qualitätskriterium einer Ink-Jet-Präparation ist ihre Flockulationsbeständigkeit. Um die Düsen nicht zu verstopfen, müssen die Pigmentpartikel kleiner als 0,5 µm, vorzugsweise kleiner als 0,1 µm, sein. Außerdem muss Kristallwachstum oder eine Agglomeration der Teilchen wirksam verhindert werden. Dies geschieht meist durch bestimmte Dispergierhilfsmittel. Beim Verdrucken einer Ink-Jet-Tinte fließt diese mit hoher Geschwindigkeit durch die Düsen. Durch Scherung und Temperatureinfluss wird oftmals das stabilisierende Dispergierhilfsmittel von der Pigmentoberfläche entfernt. Das Pigment flockuliert und verstopft die Druckerdüsen. Ein weiteres Qualitätsmerkmal einer Ink-Jet-Tinte ist ihre Lagerstabilität, d. h. während der Lagerung dürfen die Pigmentteilchen nicht zu größeren Partikeln agglomerieren.

[0006] Es bestand daher die Aufgabe, Pigmentpräparationen zur Verfügung zu stellen, die die vorstehend genannten Anforderungen hinsichtlich Feinverteilung, Temperatur- und Lagerstabilität, Verdruckbarkeit und der Coloristik erfüllen.

[0007] Diese Aufgabe konnte überraschenderweise dadurch gelöst werden, dass das organische Pigment in einem speziellen, nachstehend definierten wasserlöslichen Acrylatharz in Kombination mit einem speziellen Dispergierhilfsmittel dispergiert wird. Bei der alleinigen Verwendung des Acrylatharzes erhält man vorzüglich lagerbeständige Pigmentpräparationen, jedoch ist keine ausreichende Verdruckbarkeit der Tinten gegeben. Auch die Verwendung anderer Dispergierhilfsmittel in Kombination mit dem Acrylatharz führt nicht zu verdruckbaren und lagerbeständigen Pigmentpräparationen. Das Zusetzen des erfindungsgemäßen Dispergierhilfsmittels führt zu einer schlechteren Löslichkeit des Acrylatharzes in der Flüssigkeit, so dass das Adsorptionsgleichgewicht des Harzes positiv zur Oberfläche des Pigmentes begünstigt wird. Dies verhindert ein Abscheren der Additive, bei hoher Fließgeschwindigkeit in den feinen Düsen des Druckers, von der Pigmentoberfläche.

[0008] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine wässrige Pigmentpräparation, enthaltend ein in einer Acrylatharzlösung und Dispergierhilfsmittel dispergiertes organisches Pigment, dadurch gekennzeichnet, dass das Acrylatharz ein Copolymer, bestehend im wesentlichen aus 50 bis 80 Mol-% Monoalkenylaromaten und 20 bis 50 Mol-% Acrylaten, ist und eine mittlere Molmasse  $M_n$  zwischen 1000 und 50.000 g/mol hat, und dass das Dispergierhilfsmittel eine Verbindung der Formel (I) ist



worin

50 R ein  $C_{10}$ - $C_{20}$ -Alkylrest oder ein  $C_{10}$ - $C_{20}$ -Alkenylrest, m eine Zahl von 1 bis 15 und M ein einwertiges Kation bedeutet.

[0009] Unter Monoalkenylaromaten werden insbesondere Monomere aus der Gruppe Styrol,  $\alpha$ -Methyl-styrol, Vinyltoluol, tert.-Butyl-styrol, o-Chlor-styrol, sowie Gemische davon, verstanden.

55 [0010] Unter Acrylaten werden Monomere aus der Gruppe Acrylsäure, Methacrylsäure sowie Ester der Acryl- oder Methacrylsäure verstanden. Beispiele sind: Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, n-Propylmethacrylat, n-Butylmethacrylat, Isopropyl-methacrylat, Isobutylmethacrylat, n-Amyl-methacrylat, n-Hexylmethacrylat, Iso-amyl-methacrylat, 2-Hydroxyethyl-methacrylat, 2-Hydroxypropylmethacrylat, N,N-Dimethylaminoethylmethacrylat, N,N-Diethylaminoethylmethacrylat, t-Butylaminoethyl-methacrylat, 2-Sulfoethyl-methacrylat, Trifluorethylmethacrylat, Glycidyl-methacrylat, Benzylmethacrylat, Allyl-methacrylat, 2-n-Butoxyethyl-methacrylat, 2-Chlorethylmethacrylat, sec-Butyl-methacrylat, tert.-Butyl-methacrylat, 2-Ethylbutyl-methacrylat, Cinnamyl-methacrylat, Crotylmethacrylat, Cyclohexyl-methacrylat, Cyclopentylmethacrylat, 2-Ethoxyethylmethacrylat, Furfuryl-methacrylat, Hexafluorisopropyl-methacrylat, Methallylmethacrylat, 3-Methoxybutyl-methacrylat, 2-Methoxybutyl-methacrylat, 2-Nitro-2-methylpropyl-methacrylat, n-Octylmethacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, 2-Phenoxyethyl-methacrylat, 2-Phenylethyl-methacrylat, Phenylmethacrylat, Propargyl-methacrylat, Tetrahydrofurfuryl-methacrylat und Tetrahydropyranylmethacrylat, sowie die entsprechenden Ester der Acrylsäure.

[0011] Das Acrylatharz besteht vorzugsweise aus 60 bis 70 Mol-% Monoalkenylaromaten und 30 bis 40 Mol-% Acrylaten. Besonders bevorzugt sind Acrylatharze aus den Monomeren Styrol und (Meth)acrylsäure.

[0012] Die mittlere Molmasse, bestimmt durch Gelpermeationschromatographie, beträgt vorzugsweise 5000 bis 25000 g/mol. Die erfindungsgemäß verwendeten Acrylatharze haben bevorzugt eine Säurezahl zwischen 110 und 250, insbesondere zwischen 190 und 220 mg KOH/g Acrylatharz;

weiterhin bevorzugt eine Glasübergangstemperatur von 110 bis 140°C, insbesondere 120 bis 130°C;

weiterhin bevorzugt eine Polydispersität von 1,5 bis 2,5, insbesondere von 2,0 bis 2,4;

weiterhin bevorzugt eine Dichte bei 25°C von 1,05 bis 1,3 g/cm<sup>3</sup>;

insbesondere von 1,1 bis 1,2 g/cm<sup>3</sup>;

weiterhin bevorzugt einen Schmelzbereich von 120 bis 160°C.

[0013] Das Acrylatharz wird zweckmäßigerweise in alkalisch wässriger Lösung oder ammoniakalischer Lösung eingesetzt, vorzugsweise als 1 bis 35 gew.-%ige, insbesondere 5 bis 30 gew.-%ige, Lösung.

[0014] Die vorstehend beschriebenen Acrylatharze können gemäß US 4,529,787 hergestellt werden.

[0015] Das erfindungsgemäß eingesetzte Acrylatharz kann geringe Mengen, wie z. B. 0,5 bis 2 Mol-%, einer zur Polymerisation befähigten oberflächenaktiven Verbindung im Copolymer enthalten.

[0016] Das Dispergierhilfsmittel der Formel (I) ist vorzugsweise eine Verbindung, worin R C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl oder C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Alkenyl bedeutet, insbesondere C<sub>13</sub>-C<sub>16</sub>-Alkyl oder C<sub>13</sub>-C<sub>16</sub>-Alkenyl.

[0017] Die Zahl m ist vorzugsweise 1 bis 10.

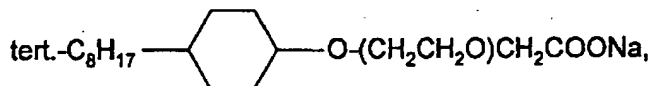
[0018] Das einwertige Kation M ist vorzugsweise Wasserstoff, ein Alkalimetall, insbesondere Na oder K, oder Ammonium.

[0019] Beispiele für Verbindungen der Formel (I) sind:

(C<sub>13</sub>-C<sub>15</sub>)-Alkyl-O-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>9,5</sub>-CH<sub>2</sub>COONa,

C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>-O-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)CH<sub>2</sub>COONa,

C<sub>18</sub>H<sub>35</sub>-O-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)CH<sub>2</sub>COONa,



C<sub>18</sub>H<sub>35</sub>-O-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>8</sub>-CH<sub>2</sub>COONa,

C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>-O-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)-CH<sub>2</sub>COONa.

[0020] Derartige Verbindungen sind aus CH-A-324 665 und CH-A-283 986 bekannt.

[0021] Als organische Pigmente kommen insbesondere Monoazo-, Disazo-, verlackte Azo-, β-Naphthol-, Naphthol AS-, Benzimidazol-, Disazokondensations-, Azo-Metallkomplex-Pigmente und polycyclische Pigmente wie zum Beispiel Phthalocyanin-, Chinacridon-, Perylen-, Perinon-, Thiazinindigo-, Thioindigo-, Anthanthron-, Anthrachinon-, Flavanthron-, Indanthron-, Isoviolanthron-, Pyranthron-, Dioxazin-, Chinophthalon-, Isoindolinon-, Isoindolin- und Diketo-pyrrolopyrrol-Pigmente oder Ruße in Betracht.

[0022] Die verwendeten Pigmente sollten möglichst feinteilig sein, wobei bevorzugt 95% und besonders bevorzugt 99% der Pigmentpartikel eine Teilchengröße 500 nm besitzen. Die mittlere Teilchengröße liegt vorzugsweise bei einem Wert < 200 nm. In Abhängigkeit vom verwendeten Pigment kann sich die Morphologie der Pigmentteilchen sehr stark unterscheiden, und dementsprechend kann auch das Viskositätsverhalten der Pigmentpräparationen, in Abhängigkeit von der Teilchenform, sehr unterschiedlich sein. Um ein günstiges Viskositätsverhalten der Präparationen zu erhalten, sollten die Teilchen bevorzugt eine würfelförmige oder kugelförmige Gestalt besitzen. Bevorzugt werden gereinigte Pigmente eingesetzt. Als Auswahl besonders bevorzugter organischer Pigmente sind dabei Rußpigmente, wie z. B. Gas- oder Furnaceruß; Monoazo-, Disazo- und Benzimidazolpigmente, insbesondere die Colour Index Pigmente Pigment Yellow 17, Pigment Yellow 74, Pigment Yellow 83, Pigment Yellow 97, Pigment Yellow 120, Pigment Yellow 128, Pigment Yellow 139, Pigment Yellow 151, Pigment Yellow 155, Pigment Yellow 180, Pigment Yellow 213, Pigment Red 57 : 1, Pigment Red 146, Pigment Red 176, Pigment Red 184, Pigment Red 185 oder Pigment Red 269; Phthalocyanin-pigmente, insbesondere die Colour Index Pigmente Pigment Blue 15, Pigment Blue 15 : 3 oder Pigment Blue 15 : 4 und Chinacridonpigmente, insbesondere die Colour Index Pigmente Pigment Red 122 oder Pigment Violet 19 zu nennen.

[0023] Das Gewichtsverhältnis zwischen dem organischen Pigment und dem Acrylatharz beträgt vorzugsweise 1 : 0,05 bis 1 : 1, insbesondere 1 : 0,2 bis 1 : 0,5.

[0024] Das Verhältnis von organischem Pigment und Dispergiermittel der Formel (I) ist bevorzugt 1 : 0,05 bis 1 : 1 insbesondere 1 : 0,2 bis 1 : 0,5.

[0025] Bevorzugte Pigmentpräparationen bestehen aus

- 5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 25 Gew.-%, organischem Pigment,
- 0,25 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-%, des Acrylatharzes,
- 1 bis 12 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 8 Gew.-%, einer Verbindung der Formel (I),
- 5 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 40 Gew.-% Wasser,
- 0 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-%, eines organischen Lösemittels,
- 0 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 9 Gew.-%, einer hydrotropen Substanz,
- 0 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 9,5 Gew.-%, weiterer üblicher Zusatzstoffe,

jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Pigmentpräparation.

[0026] Bei den in den vorstehend beschriebenen Pigmentpräparationen enthaltenen Lösungsmitteln kann es sich um ein organisches Lösungsmittel oder um ein Gemisch derartiger Lösungsmittel handeln. Geeignete Lösungsmittel sind beispielsweise ein- oder mehrwertige Alkohole, deren Ether und Ester, z. B. Alkanole, insbesondere mit 1 bis 4 C-Atomen, wie z. B. Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol, Butanol, Isobutanol; zwei- oder dreiwertige Alkohole, insbe-

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

sondere mit 2 bis 5 C-Atomen, z. B. Ethylenglykol, Propylenglykol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, 1,2,6-Hexantriol, Glycerin, Diethylenglykol, Dipropylenglykol, Triethylenglykol, Polyethylenglykol, Tripropylenglykol, Polypropylenglykol; niedere Alkylether von mehrwertigen Alkoholen, wie z. B. Ethylenglykolmono-methyl-, -ethyl- oder -butyl-ether, Triethylenglykol-mono-methyl- oder -ethyl-ether; Ketone und Ketonalkohole wie z. B. Aceton, Methylethylketon, Diethylketon, Methylisobutylketon, Methylpentylketon, Cyclopentanon, Cyclohexanon, Diacetonalkohol; Amide, wie z. B. Dimethylformamid, Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon, Toluol und n-He-

xan.  
[0027] Zur Herstellung der Pigmentpräparationen benutztes Wasser wird vorzugsweise in Form von destilliertem oder entsalztem Wasser eingesetzt.

10 [0028] Als hydrotrope Verbindungen, die gegebenenfalls auch als Lösungsmittel dienen, können beispielsweise Formamid, Harnstoff, Tetramethylharnstoff, ε-Caprolactam, Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Polyethylenglykol, Butylglykol, Methylcellosolve, Glycerin, N-Methylpyrrolidon, 1,3-Diethyl-2-imidazolidinon, Thiodiglykol, Natrium-Benzolsulfonat, Na-Xylolsulfonat, Na-Toluolsulfonat, Natrium-Cumolsulfonat, Na-Dodecylsulfonat, Na-Benz-

15 [0029] Weiterhin können die erfindungsgemäßen Pigmentpräparationen noch übliche Zusatzstoffe enthalten, beispielsweise Konservierungsmittel, kationische, anionische oder nichtionogene oberflächenaktive Substanzen (Tenside und Netzmittel), sowie Mittel zur Regulierung der Viskosität, z. B. Polyvinylalkohol, Cellulosederivate, oder wasserlösliche natürliche oder künstliche Harze als Filmbildner bzw. Bindemittel zur Erhöhung der Haft- und Abriebfestigkeit.

[0030] Amine, wie z. B. Ethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, N,N-Dimethylethanolamin oder Diisopropyla-  
20 min, dienen hauptsächlich zur Erhöhung des pH-Wertes der Pigmentpräparation, insbesondere Ink-Jet-Tinte. Sie sind normalerweise zu 0 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 5 Gew.-% in der Pigmentpräparation und der daraus hergestell-

ten Ink-Jet-Tinte, vorhanden.  
[0031] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung solcher Pigmentpräparationen, dadurch gekennzeichnet, dass man das organische Pigment in der Acrylatharzlösung und dem Dispergierhilfsmittel der  
25 Formel (I) mit Hilfe eines Dispergieraggregates, vorzugsweise einer Rührwerkskugelmühle, die mit einer Rührwerksum-

fangsgeschwindigkeit von über 12 m/s betrieben wird und unter Einwirkung von nichtmetallischen Mahlkörpern vom Durchmesser kleiner oder gleich 1 mm, in Gegenwart von Wasser fein verteilt. Die übrigen Zusatzstoffe können bei der Feinverteilung zugegen sein und/oder anschließend zugegeben werden. Das Acrylatharz wird zweckmäßigerweise als wässrige Lösung, wie vorstehend beschrieben, eingesetzt.

30 [0032] Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Pigmentpräparationen als Farbmittel für Tinten, insbesondere Ink-Jet-Tinten, elektrophotographische Toner, insbesondere Polymerisationstoner, Pulver-

lacke und FarbfILTER.  
[0033] Die erfindungsgemäßen Pigmentpräparationen sind geeignet als Farbmittel in elektrophotographischen Tonern und Entwicklungem, wie z. B. Ein- oder Zweikomponentenpulvertonern (auch Ein- oder Zweikomponentenentwicklungler ge-

35 nannt) Magnettonern, Flüssigtonern, Polymerisationstonern, sowie weiteren Spezialtonern.  
[0034] Typische Tonerbindemittel sind Polymerisations-, Polyadditions-, Polykondensationsharze, wie Styrol-, Styrol-

acrylat-, Styrolbutadien-, Acrylat-, Polyester-, Phenol-Epoxidharze, Polysulfone, Polyurethan, einzelne oder in Kombi-  
40 nation, sowie Polyethylen und Polypropylen, die noch weitere Inhaltstoffe, wie Ladungssteuerungsmittel, Wachse, oder Fließhilfsmittel, enthalten können oder im Nachhinein zugesetzt werden können.

[0035] Des weiteren sind die erfindungsgemäßen Präparationen geeignet als Farbmittel in Pulver und Pulverlacken, insbesondere in triboelektrisch oder elektrokinetisch versprühten Pulverlacken, die zur Oberflächenbeschichtung von Gegenständen aus beispielsweise Metall, Holz, Kunststoff, Glas, Keramik, Beton, Textilmaterial, Papier oder Kautschuk zur Anwendung kommen.  
[0036] Als Pulverlacke werden typischerweise Epoxidharze, carboxyl- und hydroxylgruppenhaltige Polyesterharze, 45 Polyurethan- und Acrylharze zusammen mit üblichen Härtern eingesetzt. Auch Kombinationen von Harzen finden Anwendung. So werden beispielsweise häufig Epoxidharze in Kombination mit carboxyl- und hydroxylgruppenhaltigen Polyesterharzen eingesetzt. Typische Härterkomponenten sind beispielsweise Säureanhydride, Imidazole sowie Dicyan-

50 diamid und deren Abkömmlinge, verkappte Isocyanate, Bisacylurethan, Phenol- und Melaminharze, Triglycidylisocya-

nurate, Oxazoline und Dicarbonsäuren.  
[0037] Außerdem sind die erfindungsgemäßen Präparationen auch geeignet als Farbmittel für FarbfILTER, sowohl für die additive wie für die subtraktive Farberzeugung.

[0038] Unter Ink-Jet-Tinten versteht man sowohl Tinten auf wässriger (einschließlich Mikroemulsionstinten) und nichtwässriger ("solvent-based") Basis, sowie solche Tinten, die nach dem Hot-melt-Verfahren arbeiten.

[0039] Mikroemulsionstinten basieren auf organischen Lösemitteln, Wasser und ggf. einer zusätzlichen hydrotropen  
55 Substanz (Grenzflächenvermittler). Tinten auf nichtwässriger Basis enthalten im wesentlichen organische Lösemittel

und ggf. eine hydrotrope Substanz.  
[0040] Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind auch Ink-Jet-Aufzeichnungsflüssigkeiten, die im allgemeinen 0,5 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 1,5 bis 8 Gew.-%, der erfindungsgemäßen Pigmentpräparation, bezogen auf das Gesamtgewicht der Aufzeichnungsflüssigkeit, enthalten.

60 [0041] Mikroemulsionstinten bestehen im wesentlichen aus 0,5 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 1,5 bis 8 Gew.-%, der erfindungsgemäßen Pigmentpräparation, 5 bis 99 Gew.-% Wasser und 0,5 bis 94,5 Gew.-% organischem Lösungsmittel und/oder hydrotropen Verbindung.

[0042] "Solvent based" Ink-Jet-Tinten bestehen im wesentlichen aus 0,5 bis 15 Gew.-% der erfindungsgemäßen Pigmentpräparation, 85 bis 94,5 Gew.-% eines organischen Lösungsmittels und/oder hydrotroper Verbindung. Trägermate-  
65 rialien für "Solvent based" Ink-Jet-Tinten können Polyolefine, Natur- und Synthesekautschuk, Polyvinylchlorid, Vinyl-

chloridNinylacetat-Copolymerisate, Polyvinylbutyrate, Wachs/Latex-Systeme oder Kombinationen davon, sein, die in dem "solvent" löslich sind.

[0043] Hot-Melt-Tinten basieren überwiegend auf organischen Verbindungen, wie Wachse, Fettsäuren, Fettalkohole

oder Sulfonamide, die bei Raumtemperatur fest sind und bei Erwärmen flüssig werden, wobei der bevorzugte Schmelzbereich zwischen ca. 60°C und ca. 140°C liegt. Gegenstand der Erfindung ist auch eine Hot-Melt Ink-Jet-Tinte, bestehend im wesentlichen aus 20 bis 90 Gew.-% Wachs, 1 bis 10 Gew.-% der erfindungsgemäßen Pigmentpräparation, 0 bis 20 Gew.-% eines zusätzlichen Polymers (als "Farbstofflöser"), 0 bis 5 Gew.-% Dispergierhilfsmittel, 0 bis 20 Gew.-% Viskositätsveränderer, 0 bis 20 Gew.-% Plastifizierer, 0 bis 10 Gew.-% Klebrigkeitszusatz, 0 bis 10 Gew.-% Transparenzstabilisator (verhindert z. B. Kristallisation der Wachse) sowie 0 bis 2 Gew.-% Antioxidans.

[0044] Die erfindungsgemäßen Ink-Jet-Tinten können hergestellt werden, indem die erfindungsgemäße Pigmentpräparation in das Mikroemulsionsmedium oder in das wässrige oder nicht-wässrige Medium oder in das Wachs zur Herstellung einer Hot-Melt Ink-Jet-Tinte eindispersiert wird.

[0045] Die Erfindung betrifft weiterhin einen Satz von Pigmentpräparationen, der mindestens je eine Farbmittelpräparation der Farben Schwarz, Cyan, Magenta und Gelb enthält und der dadurch gekennzeichnet ist, dass mindestens eine der Präparationen der erfindungsgemäßen Präparation entspricht.

[0046] Bevorzugt ist dabei ein Satz von Pigmentpräparationen, dessen schwarze Präparation Ruß als Farbmittel enthält, insbesondere einen Gas- oder Furnaceruß; dessen Cyan-Präparation ein Pigment aus der Gruppe der Phthalocyaninpigmente enthält, insbesondere die Colour Index Pigmente Pigment Blue 15, Pigment Blue 15 : 3 oder Pigment Blue 15 : 4; dessen Magenta-Dispersion ein Pigment aus der Gruppe der Chinacridone enthält, vorzugsweise Colour Index Pigment Red 122 oder Colour Index Pigment Violet 19, oder aus der Gruppe der Monoazo-, Disazo-, Isoindolin- oder Benzimidazolopigmente enthält, insbesondere die Colour Index Pigmente Pigment Red 57 : 1, Pigment Red 146, Pigment Red 176, Pigment Red 184, Pigment Red 185 oder Pigment Red 269; und dessen Gelb-Präparation bevorzugt ein Pigment aus der Gruppe der Monoazo-, Disazo-, Isoindolin- oder Benzimidazolopigmente enthält, insbesondere die Colour Index Pigmente Pigment Yellow 17, Pigment Yellow 74, Pigment Yellow 83, Pigment Yellow 97, Pigment Yellow 120, Pigment Yellow 128, Pigment Yellow 139, Pigment Yellow 151, Pigment Yellow 155, Pigment Yellow 180 oder Pigment Yellow 213.

[0047] Die Erfindung betrifft weiterhin einen Satz von Drucktinten, der wenigstens je eine Drucktinte der Farben Schwarz, Cyan, Magenta und Gelb enthält und des weiteren dadurch gekennzeichnet ist, dass mindestens eine der Drucktinten die erfindungsgemäße Pigmentpräparation in verdünnter oder unverdünnter Form mit oder ohne weitere Zusatzstoffe enthält.

[0048] Außer zum Bedrucken von Papier, natürlichen und synthetischen Fasermaterialien, Folien oder Kunststoffen, können Ink-Jet-Tinten auch auf Glas, Keramik, Beton u. ä. eingesetzt werden.

#### Beispiele

[0049] In den nachstehenden Beispielen wird für die Acrylatlösung ein Acrylatharz verwendet, das durch folgende Merkmale gekennzeichnet ist:

Copolymer aus 60–70 Mol.-% Monostyrol, 30–40 Mol.-% Acrylsäure.

Spezif. Masse: 1150 kg/m<sup>3</sup>

Säurezahl: 214

Glasübergangstemperatur: 128°C

Molmasse: 17 250 g/mol

Schmelzbereich: 140–150°C

Polydispersität: 2,3

[0050] Die Acrylatlösung selbst besteht aus 25 Gew.-% des Acrylats, 3,9 Gew.-% NaOH und 71,9 Gew.-% Wasser.

#### Beispiel 1

Pigmentpräparation mit Pigment Blue 15 : 3 für Ink-Jet-Tinten

20 Teile C.I. Pigment Blue 15 : 3

25 Teile Acrylatlösung

5 Teile Dispergiermittel: R-O-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>9,5</sub>-CH<sub>2</sub>COONa mit R = C<sub>13</sub>-C<sub>15</sub>-Alkyl

15 Teile Propylenglykol

0,2 Teile Konservierungsmittel

und 34,8 Teile Wasser werden mit einem Dissolver homogenisiert.

[0051] Im Anschluss wird die Suspension mit einer Rührwerkskugelmühle (Typ Drais PML) mit Zirkonmischoxidmahlkörpern, Durchmesser 0,3–0,4 mm, gemahlen.

[0052] Die erhaltene Pigmentpräparation wird mit Wasser auf 20% Pigmentgehalt eingestellt.

[0053] Die Pigmentpräparation besitzt eine ausgezeichnete Fließfähigkeit, Viskositätsstabilität und eine einwandfreie Flockulationsstabilität bei Lagerung über einen Monat bei Raumtemperatur und 60°C. Wässrige Verdünnungen dieses Pigmentkonzentrates von 3% sind ebenfalls flockungsstabil.

#### Beispiel 2

Pigmentpräparation mit Pigment Red 122 für Ink-Jet-Tinten

[0054] Eine Präparation, enthaltend

20 Teile C.I. Pigment Red 122

10 Teile Acrylatlösung

3 Teile Dispergiermittel: R-O-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>9,5</sub>-CH<sub>2</sub>COONa mit R = C<sub>13</sub>-C<sub>15</sub>-Alkyl

# DE 101 35 140 A 1

15 Teile Propylenglykol  
0,2 Teile Konservierungsmittel  
51,8 Teile Wasser  
wird, wie in Beispiel 1 beschrieben, hergestellt.

5

## Beispiel 3

Pigmentpräparation mit Pigment Yellow 155 für Ink-Jet-Tinten

- 10 [0055] Eine Präparation, enthaltend  
20 Teile C.I. Pigment Yellow 155  
25 Teile Acrylatlösung  
5 Teile Dispergiermittel:  $R-O-(CH_2CH_2O)_{9,5}-CH_2COONa$  mit  $R = C_{13}-C_{15}$ -Alkyl  
15 Teile Propylenglykol  
0,2 Teile Konservierungsmittel  
34,8% Wasser  
wird, wie in Beispiel 1 beschrieben, hergestellt.

## Beispiel 4

20

Pigmentpräparation mit Pigment Yellow 180 für Ink-Jet-Tinten

- [0056] Eine Präparation, enthaltend  
20 Teile C.I. Pigment Yellow 180  
25 Teile Acrylatlösung  
5 Teile Dispergiermittel:  $C_{18}H_{35}O(CH_2CH_2O)_{12}CH_2COONa$   
15 Teile Propylenglykol  
0,2 Teile Konservierungsmittel  
34,8 Teile Wasser  
30 wird, wie in Beispiel 1 beschrieben, hergestellt.

## Beispiel 5

Pigmentpräparation mit Pigment Yellow 74 für Ink-Jet-Tinten

- 35 [0057] Eine Präparation, enthaltend  
20 Teile C.I. Pigment Yellow 78  
25 Teile Acrylatlösung  
5 Teile Dispergiermittel:  $C_{18}H_{35}O(CH_2CH_2O)_{12}CH_2COONa$   
40 15 Teile Propylenglykol  
0,2 Teile Konservierungsmittel  
34,8 Teile Wasser  
wird, wie in Beispiel 1 beschrieben, hergestellt.

45

## Beispiel 6

Pigmentpräparation mit Pigment Yellow 151 für Ink-Jet-Tinten

- [0058] Eine Präparation, enthaltend  
50 20 Teile C.I. Pigment Yellow 151  
25 Teile Acrylatlösung  
5 Teile Dispergiermittel:  $C_{18}H_{35}O(CH_2CH_2O)_{12}CH_2COONa$   
15 Teile Propylenglykol  
0,2 Teile Konservierungsmittel  
55 34,8 Teile Wasser  
wird, wie in Beispiel 1 beschrieben, hergestellt.

## Beispiel 7

60 Pigmentpräparation mit Pigment Yellow 151 für Ink-Jet-Tinten

- [0059] Eine Präparation, enthaltend  
20 Teile PV-Echtgelb H2G  
25 Teile Acrylatlösung  
65 3 Teile Dispergiermittel:  $C_{18}H_{35}O(CH_2CH_2O)_{12}CH_2COONa$   
15 Teile Propylenglykol  
0,2 Teile Konservierungsmittel  
36,8 Teile Wasser

# DE 101 35 140 A 1

wird, wie in Beispiel 1 beschrieben, hergestellt.

## Beispiel 8

Pigmentpräparation mit Pigment Black 7 für Ink-Jet-Tinten

5

[0060] Eine Präparation, enthaltend  
20 Teile Pigment Black 7  
25 Teile Acrylatlösung  
7 Teile Dispergiermittel:  $C_{18}H_{35}O(CH_2CH_2O)_{12}CH_2COONa$   
15 Teile Propylenglykol  
0,2 Teile Konservierungsmittel  
39,8 Teile Wasser  
wird, wie in Beispiel 1 beschrieben, hergestellt.

10

15

## Beispiel 9

Pigmentpräparation mit Pigment Black 7 für Ink-Jet-Tinten

[0061] Eine Präparation, enthaltend  
20 Teile Pigment Black 7  
25 Teile Acrylatlösung  
15 Teile Propylenglykol  
7 Teile Dispergiermittel:  $C_{18}H_{35}O(CH_2CH_2O)_{12}CH_2COONa$   
0,2 Teile Konservierungsmittel  
32,8 Teile Wasser  
wird, wie in Beispiel 1 beschrieben, hergestellt.

20

25

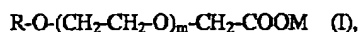
[0062] Die in den vorstehenden Beispielen hergestellten Pigmentpräparationen sind hervorragend als Ink-Jet-Tinten geeignet. Die Viskosität bleibt sowohl bei Raumtemperatur als auch bei 4-wöchiger Lagerung bei 60°C stabil. Die Korngrößenverteilung der Pigmentpartikel ist auch bei Lagerung und thermischer Belastung stabil. Bei den Ink-Jet-Tinten kommt es zu keiner Flockulation der Pigmentteilchen oder zum Verstopfen der Düsen.

30

## Patentansprüche

1. Wässrige Pigmentpräparation, enthaltend ein in einer Acrylatharzlösung und Dispergierhilfsmittel dispergiertes organisches Pigment, dadurch gekennzeichnet, dass das Acrylatharz ein Copolymer, bestehend im wesentlichen aus 50 bis 80 Mol-% Monoalkenylaromaten und 20 bis 50 Mol-% Acrylaten, ist und eine mittlere Molmasse  $M_v$  zwischen 1000 und 50.000 g/mol hat, und dass das Dispergierhilfsmittel eine Verbindung der Formel (I) ist

35



40

worin

R ein  $C_{10}$ - $C_{20}$ -Alkylrest oder ein  $C_{10}$ - $C_{20}$ -Alkenylrest,

m eine Zahl von 1 bis 15 und

M ein einwertiges Kation bedeutet.

45

2. Pigmentpräparation nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Acrylatharz ein Copolymer aus 60 bis 70 Mol-% Monoalkenylaromaten und 30 bis 40 Mol-% Acrylaten ist.

3. Pigmentpräparation nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Acrylat ein Monomer aus der Gruppe Acrylsäure, Methacrylsäure, Ester der Acrylsäure und Ester der Methacrylsäure ist.

4. Pigmentpräparation nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Acrylat ein Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, n-Propylmethacrylat, n-Butylmethacrylat, Isopropyl-methacrylat, Isobutyl-methacrylat, n-Amyl-methacrylat, n-Hexylmethacrylat, Iso-amyl-methacrylat, 2-Hydroxyethyl-methacrylat, 2-Hydroxypropylmethacrylat, N,N-Dimethylaminoethylmethacrylat, N,N-Diethylaminoethylmethacrylat, t-Butylaminoethyl-methacrylat, 2-Sulfoethyl-methacrylat, Trifluorethylmethacrylat, Glycidyl-methacrylat, Benzylmethacrylat, Allyl-methacrylat, 2-n-Butoxyethyl-methacrylat, 2-Chlorethylmethacrylat, sec-Butyl-methacrylat, tert.-Butyl-methacrylat, 2-Ethylbutyl-methacrylat, Cinnamyl-methacrylat, Crotylmethacrylat, Cyclohexyl-methacrylat, Cyclopentylmethacrylat, 2-Ethoxyethylmethacrylat, Furfuryl-methacrylat, Hexafluorisopropylmethacrylat, Methallylmethacrylat, 3-Methoxybutyl-methacrylat, 2-Methoxybutylmethacrylat, 2-Nitro-2-methylpropyl-methacrylat, n-Octylmethacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, 2-Phenoxyethyl-methacrylat, 2-Phenylethyl-methacrylat, Phenylmethacrylat, Propargyl-methacrylat, Tetrahydrofurfuryl-methacrylat, Tetrahydropyranylmethacrylat oder eine Kombination davon ist.

55

60

5. Pigmentpräparation nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Monoalkenylaromat ein Monomer aus der Gruppe Styrol,  $\alpha$ -Methyl-styrol, Vinyltoluol, tert.-Butyl-styrol, o-Chlor-styrol oder eine Kombination davon ist.

6. Pigmentpräparation nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Acrylatharz aus den Monomeren Styrol und Acrylsäure und/oder Methacrylsäure besteht.

65

7. Pigmentpräparation nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das organische Pigment ein Monoazo-, Disazo-, verlacktes Azo-,  $\beta$ -Naphthol-, Naphthol AS-, Benzimidazol-, Disazokondensa-



# DE 101 35 140 A 1

tions-, Azo-Metallkomplex-Pigment oder ein polycyclisches Pigment, insbesondere ein Phthalocyanin-, Chinacridon-, Perylen-, Perinon-, Thiazinindigo-, Thioindigo-, Anthanthron-, Anthrachinon-, Flavanthron-, Indanthron-, Isoviolanthron-, Pyranthron-, Dioxazin-, Chinophthalon-, Isoindolinon-, Isoindolin- oder Diketopyrrolopyrrol-Pigment oder ein Ruß ist.

5 8. Pigmentpräparation nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Gewichtsverhältnis zwischen dem organischen Pigment und dem Acrylatharz 1 : 0,05 bis 1 : 1, insbesondere 1 : 0,2 bis 1 : 0,5, beträgt.

9. Pigmentpräparation nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, bestehend aus

- a) 5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 25 Gew.-%, organischem Pigment,
- 10 b) 0,25 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-%, des Acrylatharzes,
- c) 1 bis 12 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 8 Gew.-%, einer Verbindung der Formel (I),
- d) 5 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 40 Gew.-% Wasser,
- e) 0 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-%, eines organischen Lösemittels,
- f) 0 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 9 Gew.-%, einer hydrotropen Substanz,
- 15 g) 0 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 9,5 Gew.-%, weiterer üblicher Zusatzstoffe,

jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Pigmentpräparation.

10. Verfahren zur Herstellung von Pigmentpräparationen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass man das organische Pigment in der Acrylatharzlösung und dem Dispergierhilfsmittel der Formel (I) mit Hilfe eines Dispergieraggregates, vorzugsweise einer Rührwerkskugelmühle, die mit einer Rührwerksumfangsgeschwindigkeit von über 12 m/s betrieben wird und unter Einwirkung von nichtmetallischen Mahlkörpern vom Durchmesser kleiner oder gleich 1 mm, fein verteilt.

11. Verwendung einer Pigmentpräparation nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9 als Farbmittel für Drucktinten, insbesondere für Ink-Jet-Tinten, elektrophotographische Toner, insbesondere Polymerisationstoner, Pulverlacke und Farbfilter.

12. Satz von Farbmittelpräparationen, der mindestens je eine Farbmittelpräparation der Farben Schwarz, Cyan, Magenta und Gelb enthält, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine der Präparationen eine wässrige Pigmentpräparation nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9 ist.

13. Satz von Farbmittelpräparationen gemäß Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass das Farbmittel der schwarzen Farbmittelpräparation ein Ruß, vorzugsweise ein Gas- oder Furnaceruß ist, das Farbmittel der cyan-farbenen Farbmittelpräparation ein Pigment aus der Gruppe der Phthalocyaninpigmente, vorzugsweise Colour Index P. Blue 15, P. Blue 15 : 3 oder P. Blue 15 : 4,

das Farbmittel der magenta-farbenen Farbmittelpräparation ein Pigment aus der Gruppe der Chinacridonpigmente, vorzugsweise ein Colour Index P. Red 122 oder P. Violet 19 ist, oder ein Pigment aus der Gruppe der Monoazo-, Disazo-, Isoindolin- oder Benzimidazolpigmente, vorzugsweise ein Colour Index P. Red 57 : 1, P. Red 146, P. Red 176, P. Red 184, P. Red 185 oder P. Red 269 ist, und

35 das Farbmittel der gelben Farbmittelpräparation ein Pigment aus der Gruppe der Monoazo-, Disazo-, oder Benzimidazolpigmente, vorzugsweise Colour Index P. Yellow 17, P. Yellow 74, P. Yellow 83, P. Yellow 97, P. Yellow 120, P. Yellow 128, P. Yellow 139, P. Yellow 151, P. Yellow 155, P. Yellow 180 oder P. Yellow 213 ist.

14. Satz von Farbmittelpräparationen nach Anspruch 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, dass die jeweiligen Farbmittelpräparationen Drucktinten, insbesondere Ink-Jet-Tinten, sind.